Zur Kenntniss der Türkischrothöle.

Von **R. Benedikt** und **F. Ulzer.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

Das Türkischrothöl des Handels, welches als Beize in der modernen Türkischrothfärberei dient, wird bekanntlich in der Weise dargestellt, dass man concentrirte Schwefelsäure in dünnem Strahle in gut gekühltes Ricinusöl einfliessen lässt, wobei die Temperatur nur wenig steigt und keine nennenswerthe Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet. Nach einigem Stehen vermischt man mit möglichst kaltem Wasser, zieht die saure Schichte ab, wäscht das Öl einige Male mit Kochsalzlösung und neutralisirt endlich ganz oder theilweise mit Ammoniak.

Müller-Jacobs,[1] Liechti und Suida,[2] Saytzew,[3] Ssabanejew[4] und Andere haben die bei dieser Reaction verlaufenden chemischen Processe studirt, wobei sie, der grösseren Einfachheit halber, nicht vom Ricinusöl, sondern vom Oliven- oder Mandelöl, endlich auch von reiner Ölsäure ausgegangen sind.

Aus diesen Untersuchungen geht Folgendes unzweifelhaft hervor:

1. Das bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Trioleïn entstehende Product besteht aus zwei Theilen, von denen der eine in Wasser löslich, der andere darin unlöslich ist.

---

1 Dingler's polyt. Journ. 251.499 und 254.302.

2 Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien. I. Band. S. 7 und 58.

3 Ber. d. deutschen chem. Ges. 19. III. 541.

4 Ber. d. deutschen chem. Ges. 19. III. 239.

2. Der in Wasser unlösliche Theil besteht der Hauptmasse nach aus Oxystearinsäure und deren Anhydrid und enthält daneben noch Ölsäure, zuweilen auch unverändertes Trioleïn. Die Umwandlung der Ölsäure in Oxystearinsäure erfolgt durch Wasseraufnahme nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ölsäure.}}{C_{18}H_{34}O_2} + H_2O = \underset{\text{Oxystearinsäure.}}{C_{18}H_{35}.OH.O_2}$$

3. Der in Wasser lösliche Antheil zerfällt unter geeigneten Bedingungen unter Bildung von Oxystearinsäure und Schwefelsäure.

Über die Natur des wasserlöslichen Antheils sind die Ansichten getheilt.

Liechti und Suida halten ihn für ein Gemenge aus Oxystearinsäure- und Oxyoleïnsäure - Glycerin - Schwefelsäureester mit den Formeln:

$$\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_3 \\ SO_4 \\ C_{18}H_{33}O_3 \end{matrix}\left\} \begin{matrix} C_3H_5.OH \\ \\ C_3H_5.OH \end{matrix} \right. \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_{18}H_{35}O_3 \\ SO_4 \\ C_{18}H_{35}O_3 \end{matrix}\left\} \begin{matrix} C_3H_5.OH \\ \\ C_3H_5.OH \end{matrix} \right.$$

Diese Ansicht ist schon von Müller-Jacobs widerlegt worden, indem er gezeigt hat, dass Ölsäure dasselbe Product liefert, wie Trioleïn. Wir haben die Versuche wiederholt und diese Angabe Müller-Jacobs' bestätigt gefunden.

Die Formeln von Liechti und Suida sind auch schon desshalb ausgeschlossen, weil sie neutralen Körpern zukommen, während die in Frage stehenden Verbindungen starke Säuren sind.

Derartige Ester müssten ferner durch Kalilauge sehr leicht verseifbar sein. Wie wir unten zeigen, gelingt es jedoch nicht, das wasserlösliche Öl durch Kochen mit concentrirten Laugen zu zerlegen.

Endlich ergaben nach Benedikt und Zsigmondy[1] ausgeführte Bestimmungen immer nur geringe Mengen Glycerin.

Müller-Jacobs und Ssabenejew halten das lösliche Öl für Sulfosäuren, und zwar der erstere für Sulfoleïn-, der letztere für Sulfoxystearinsäure.

---

[1] Chemiker-Zeitung 9, Nr. 55.

$$C_{17}H_{32} \begin{cases} SO_3H \\ COOH \end{cases}$$

Sulfoleïnsäure.

$$C_{17}H_{33} \begin{cases} OH \\ SO_3H \\ COOH \end{cases}$$

Sulfoxystearinsäure.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, auf ganz anderem Wege die Sulfosäure einer höheren Fettsäure darzustellen, um zu erfahren, ob sich die dieser Körpergruppe angehörigen Verbindungen den wasserlöslichen Türkischrothölsäuren ähnlich verhalten, und sind in der Weise zum Ziele gelangt, dass wir zuerst ein schwefelhaltiges Ölsäurederivat darstellten, welches wir vorläufig Schwefelölsäure nennen, und dasselbe dann oxydirten.

Darstellung einer Sulfofettsäure.

Je 100 Grm. reine Ölsäure werden zwei Stunden mit 10 Grm. Schwefel im Ölbade auf 200—220° C. erhitzt. Dann hat die anfangs sehr starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff nachgelassen und der Schwefel ist vollständig gelöst. Man lässt erkalten, entfernt eine geringe krystallinische Ausscheidung durch Filtriren, löst das Öl im dreifachen Volumen Alkohol auf, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, verdünnt mit Wasser und fällt mit Chlorbaryum. Man schüttelt hierauf den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag wiederholt mit Äther aus und entfernt dadurch das Barytsalz der unverändert gebliebenen Ölsäure. Nach Entfernung der Ätherschichte wird der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und neuerdings mit Äther ausgeschüttelt, in welchen nun die Schwefelölsäure übergeht. Sie hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers als dunkelgefärbtes Öl, welches nur geringe Neigung zum Festwerden zeigt. Ihre Reindarstellung und Entfärbung ist uns bisher nicht gelungen.

Sie ist auch im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerfällt in ein neutrales schwefelhaltiges Öl und eine feste schwefelfreie Säure.

Der Schwefelgehalt der rohen Schwefelölsäure wurde zu 10·99% gefunden, während die Formel $C_{18}H_{32}SO_2$ 10·26% Schwefel verlangt.

Zur Darstellung einer Sulfofettsäure haben wir sowohl die in der beschriebenen Weise gewonnene Schwefelölsäure als

auch direct das Einwirkungsproduct von Schwefel auf käufliche Ölsäure benützt und dabei die gleichen Resultate erhalten.

Je 100 Grm. der Schwefelölsäure wurden in 1·5 Liter zehnprocentiger Kalilauge gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit drei Litern 5procentiger Permanganatlösung oxydirt. Nach dem Abfiltriren des Manganhyperoxydes wurde mit Salzsäure nahezu neutralisirt, dann mit Essigsäure angesäuert, mehrmals filtrirt, und zur Entfernung von nicht oxydirten Fettsäuren einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die wässerige, schwach essigsaure Schichte, welche noch den grössten Theil der Sulfofettsäure enthält (ein kleiner Theil ist in den Äther gegangen), wird mit Chlorbaryumlösung versetzt, wobei man einen weissen, schweren Niederschlag von sulfofettsaurem Baryt erhält.

Dieser Niederschlag wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, dann in einer Reibschale mit Wasser angerührt und endlich in einem Kolben mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erst einige Stunden in der Kälte, dann bei 40—50° digerirt. Man lässt absitzen, decantirt durch ein Filter und extrahirt noch einige Male mit schwach angesäuertem Wasser. Auf diese Weise gelingt es, den grössten Theil der Sulfofettsäure in Lösung zu bekommen.

Man versetzt die Flüssigkeit nun mit einer gesättigten Glaubersalzlösung, wobei sich die Sulfosäure als schwere Ölschichte abscheidet. Schüttelt man nun mit Äther aus, so erhält man drei scharf begrenzte Schichten, von denen die oberste eine verdünnte ätherische Lösung der Sulfosäure, die mittlere ätherhaltige Sulfosäure ist. Die beiden oberen Schichten werden abgehoben und gemeinschaftlich aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei ein dunkelgelbes bis braunes, dickflüssiges Öl zurückbleibt.

Die auf diesem Wege dargestellte Sulfofettsäure ist noch keineswegs rein und enthält insbesondere noch Wasser, welches auch nach wochenlangem Stehen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure noch nicht vollständig entfernt war. Sie gibt keine krystallisirbaren Salze und wir haben um so eher auf eine Reindarstellung verzichtet, als es uns nur um den qualitativen Vergleich mit den löslichen Säuren aus Türkischrothöl zu thun war.

Wir lassen somit vorläufig dahingestellt sein, welche Formel unsere Sulfofettsäure hat. So viel lässt sich aber aus ihrer Synthese, zusammengehalten mit ihrem sehr stark sauren Charakter und der leichten Löslichkeit in Wasser, mit Bestimmtheit schliessen, dass sie eine wahre Sulfosäure sein muss. Die Ermittlung ihres Jodadditionsvermögens nach v. Hübl hat ferner ergeben, dass sie sich von einer gesättigten Säure ableitet.

Von den Salzen, die sämmtlich amorph und leicht schmelzbar sind, haben wir das Barytsalz durch Fällen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Chlorbaryum hergestellt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und zerrieben. Wir haben zur beiläufigen Orientirung den Schwefel- und Baryumgehalt des Salzes bestimmt, wobei natürlich scharf stimmende Zahlen nicht zu erwarten waren.

	Gefunden	Ber. für sulfoxystearinsauren Baryt $C_{18}H_{35}SO_6ba$
Ba....	18·29	15·30
S.....	6·83	7·15

Vergleich der Sulfofettsäure mit der löslichen Türkischrothölsäure.

Die aus Schwefelölsäure dargestellte Sulfofettsäure und die lösliche Fettsäure des Oliven-Türkischrothöles verhalten sich in vielen Beziehungen gleich.

Beide sind mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, ihre wässerigen Lösungen schäumen beim Schütteln. Sie lassen sich daraus mit Kochsalz, mässig verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure aussalzen, und sammeln sich als schwere Öle auf dem Boden der Gefässe an. Schüttelt man sodann mit Äther aus, so erhält man drei Schichten, indem die Säuren in Äther schwer löslich sind und sich stark ätherhaltig als Mittelschichte absondern. Mit Blei-, Kupfer-, Kalk-, Barytsalzen geben sie amorphe, meist schmierige Niederschläge.

Auch in ihrem Verhalten gegen concentrirte kochende Atzlaugen verhalten sie sich ganz ähnlich.

Wir haben zu diesem Vergleiche die nach Liechti und Suida bereitete lösliche Fettsäure durch wiederholtes Lösen in Wasser, Ausschütteln der wasserunlöslichen Fettsäuren mit Äther und Aussalzen möglichst vollständig von Ölsäure und Oxyfettsäuren befreit.

Je 5 CC. der beiden zu vergleichenden Säuren wurden mit 100 CC. 20procentiger Kalilauge sieben Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem vollständigen Erkalten mit genau gleichen Mengen verdünnter Salzsäure angesäuert. Aus beiden Flüssigkeiten scheiden sich Öltropfen aus, welche zu Boden sinken. Beim Schütteln mit Äther nimmt derselbe ein wasserlösliches Öl auf (dasselbe war durch Chlorkalium ausgesalzen gewesen); auch aus der löslichen Oliven-Türkischrothölsäure entsteht nicht die geringste Menge einer festen unlöslichen Fettsäure.

Daraus folgt, dass keine der beiden Säuren durch kochende concentrirte Laugen angegriffen wird.

Die Angabe von Liechti und Suida, dass die Türkischrothölsäure durch kochende Alkalien zerlegt wird, rührt wohl daher, dass die heisse Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure stark angesäuert wurde, wodurch dann die Zersetzung erfolgt.

Nur in einem einzigen Punkte zeigen die beiden Säuren ein wesentlich verschiedenes Verhalten.

Die Sulfofettsäure wird weder durch verdünnte kochende Salzsäure, noch selbst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° zerlegt.

Die Säure aus Türkischrothöl spaltet sich leicht in Schwefelsäure und Oxystearinsäure, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (z. B. 1 : 6) kocht.

Diese Verschiedenheit im Verhalten der beiden Säuren beweist, dass die Säure aus Türkischrothöl keine echte Sulfosäure sein kann. Gerade aus ihrem Verhalten gegen kochende Alkalien und verdünnte Säuren kann aber geschlossen werden, dass sie in die Classe der Ätherschwefelsäuren gehört.

So ist es bekannt, dass verdünnte Lösungen der Äthylschwefelsäure sich bei längerem Stehen, rascher beim Kochen, in Alkohol und Schwefelsäure spalten, und dass diese Zersetzung durch verdünnte Mineralsäuren noch beschleunigt wird. Dagegen

bleibt die Äthylschwefelsäure beim Kochen mit concentrirter Kalilauge unverändert.

Liechti und Suida, welche die aus Triolein und aus Ölsäure erhaltenen löslichen Fettsäuren für verschieden halten, haben die aus der Ölsäure entstehende lösliche Säure schon ganz richtig als „sauren Schwefelsäureester der Oxystearinsäure“ erkannt und ihre Entstehung und den Zerfall in Schwefelsäure und Oxystearinsäure nach folgenden Gleichungen erklärt:

$$1)\ \underset{\text{Ölsäure.}}{C_{18}H_{34}O_2} + H_2SO_4 = \underset{\text{Oxystearinschwefelsäure.}}{C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2}$$

$$2)\ \underset{\text{Oxystearinschwefelsäure.}}{2C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2} + H_2O = \underset{\text{Oxystearinsäure.}}{C_{18}H_{35}(OH)O_2} + H_2SO_4$$

Wir haben uns durch wiederholte Versuche überzeugt, dass die löslichen Fettsäuren aus Oliven-Türkischrothöl und Ölsäure-Türkischrothöl vollkommen identisch sind und dass insbesondere auch die letzteren durch blosses Kochen in wässeriger Lösung nicht zerlegt werden. Zu diesem Versuche muss von Äther vollkommen befreite Säure verwendet werden, da die ätherhaltige folgendes auffallende Verhalten zeigt, welches leicht zu Täuschungen Anlass geben kann.

Erwärmt man nämlich die klare, wässerige Lösung einer ätherhaltigen Oxystearinschwefelsäure, so trübt sie sich sofort unter Ausscheidung von Öltropfen, welche sich aber wieder vollständig auflösen, sobald der Äther durch Kochen vollständig ausgetrieben ist. Bei weiterem Kochen findet keine neuerliche Trübung statt.

Aus dieser Auffassung des löslichen Theiles des Türkischrothöles aus Olivenöl und aus Ölsäure als Oxystearinschwefelsäure erklärt sich auch das gegenüber den anderen Ölen abweichende Verhalten des Ricinusöls gegen Schwefelsäure.

Ricinus-Türkischrothöl.

Zum Vergleiche der Türkischrothöle aus Olivenöl, Cottonöl (Baumwollensamenöl) und Ricinusöl haben wir aus diesen Tür-

kischrothölen die „Gesammtfettsäuren“ dargestellt, wozu wir einerseits den der Reaction entgangenen Antheil der Triglyceride verseifen, andererseits aber auch die Fettschwefelsäuren in Oxyfettsäuren und Schwefelsäure zerlegen mussten. Wir erreichten dies in folgender Weise:

In je 500 Grm. der ursprünglichen Öle wurden zum Zwecke der Umwandlung in die entsprechenden Türkischrothöle 200 Grm. concentrirte Schwefelsäure unter beständigem Umrühren langsam eintropfen gelassen und die Massen nach 24 Stunden erst mit kaltem Wasser, dann mit Kochsalzlösung gewaschen. Jedes Öl wurde nun mit dem doppelten Volumen 50-procentigen Alkohols übergossen und mit 250 Grm. Kalihydrat gekocht. Die Lösung wurde in viel Wasser eingegossen, mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und einige Stunden anhaltend gekocht, worauf sich die Fettsäuren als klare Schichte auf der Oberfläche abschieden. Dabei haben wir beobachtet, dass die Zerlegung der Fettschwefelsäure aus Ricinusöl am raschesten erfolgt.

Die wässerige Flüssigkeit wurde sodann abgezogen und die Fettsäuse bei circa 50° C. durch Papier filtrirt.

Nach dem Erkalten zeigt sich, dass die Fettsäure aus Cottonöl ganz und die Olivenfettsäure fast vollständig fest werden, während die Fettsäuren aus Ricinusöl flüssig bleiben und erst nach längerem Stehen eine nicht sehr beträchtliche krystallinische Ausscheidung geben.

Von diesen Fettsäuremischungen wurden je 30 Grm. in der von uns[1] beschriebenen Art acetylirt und die Acetylzahlen bestimmt. Ausserdem haben wir die Acetylzahlen der Fettsäuren aus verschiedenen käuflichen Türkischrothölen ermittelt, und endlich den gleichen Versuch für den in Wasser löslichen und unlöslichen Antheil des Ricinus-Türkischrothöles separat durchgeführt.

Wie die folgende Tabelle zeigt, hat sich ergeben, dass die Acetylzahl der Säuren aus Olivenöl und Cottonöl, entsprechend der Umwandlung der darin enthaltenen flüssigen ungesättigten Fettsäuren in Oxyfettsäuren, wesentlich gestiegen ist, während die Zahlen für das Ricinusöl nahezu gleich geblieben sind.

---

[1] Monatshefte für Chemie 8.41.

Türkischrothöle	Fettsäuren aus den Türkischrothölen			Fettsäuren aus den ursprünglichen Ölen
	Säure-Zahl	Verseifungszahl	Acetylzahl	Acetylzahl
Oliven-Türkischrothöl	151·6	255·6	104·0	4·7
Cotton-Türkischrothöl	178·7	231·4	52·7	16·6
Ricinus-Türkischrothöl	140·0	283·4	143·4	142·1
Ric.-T. R.-Öl, löslicher Antheil	139·2	286·4	147·2	—
Ric.-T. R.-Öl, unlöslicher Theil	153·5	278·5	125·0	—
Ric.-T. R.-Öl von Javal	152·0	301·0	149·0	—
Ric.-T. R.-Öl, Apollokerzenfabrik in Wien...........	141·1	291·3	150·2	—
Berechnet für Oxystearinsäure	164·0	328·0	164·0	—
„ „ Ricinolsäure ...	165·0	330·0	165·0	—
„ Dioxystearins. .	140·25	420·75	280·5	—

Der Unterschied im Verhalten des Olivenöls und Ricinusöls erklärt sich aus der verschiedenen Constitution der Ölsäure und Ricinusölsäure.

Die letztere kann sich als Oxysäure unter Wasseraustritt mit Schwefelsäure zu einer Ätherschwefelsäure vereinigen, und muss dann bei der Zerlegung wieder Schwefelsäure und Ricinusölsäure gaben:

1) $C_{18}H_{33}O_2 . OH + H_2SO_4 = C_{18}H_{33}O_2 . OSO_3H + H_2O$

Riciuolsäure. Ricinolschwefelsäure.

2) $C_{18}H_{33}O_2 . OSO_3H + H_2O = C_{18}H_{33}O_2 . OH + H_2SO_4$

Ricinolschwefelsäure. Ricinolsäure.

Die Entstehung der Ricinolschwefelsäure ist somit der Bildung von Äthylschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure analog, während sich Ölsäure nach Art des Äthylens mit Schwefelsäure zu Oxystearinschwefelsäure vereinigt.

Das Ricinus-Türkischrothöl unterscheidet sich somit vom Oliven-Türkischrothöl dadurch, dass es den sauren Schwefelsäureester einer ungesättigten Säure, das letztere aber das entsprechende Derivat einer gesättigten Säure enthält.

Dies wird durch die Jodzahlen der durch Zersetzung des löslichen Theiles der Türkischrothöle erhaltenen Fettsäuren bestätigt.

Die Säure aus Oliven-Türkischrothöl addirt kein Jod.

Für die Säure aus Ricinus-Türkischrothöl fanden wir die Jodzahl 77·3, während Ricinolsäure 85·2 Procente Jod zu addiren vermag.

Daraus erklärt sich, dass das Ricinus-Türkischrothöl noch eine grosse Oxydationsfähigkeit besitzt, welche dem Oliven-Türkischrothöl abgeht, und dass somit das erstere eine weit bessere Beize für die Türkischrothfärberei abgeben muss.

Aus den Fettsäuren des Ricinus-Türkischrothöles scheidet sich, wie oben erwähnt, bei längerem Stehen ein krystallinischer Körper in geringer Menge aus, welcher nach der vorläufigen Analyse als eine Dioxystearinsäure anzusehen ist, und deren Bildung analog der Entstehung der Oxystearinsäure aus Ölsäure erklärt werden kann. Wir sind damit beschäftigt, diese Säure in grösserem Massstabe darzustellen und zu studiren.
